

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-50530

⑬ Int. Cl.³G 01 N 27/28
27/333

識別記号

3 3 1 Z

庁内整理番号

7235-2J

⑭公告 平成4年(1992)8月14日

7235-2J

G 01 N 27/30

3 3 1 M

発明の数 2 (全13頁)

⑮発明の名称 イオン選択電極及びその製造法

⑯特 願 昭57-40398

⑰公 開 昭58-156848

⑱出 願 昭57(1982)3月15日

⑲昭58(1983)9月17日

⑳発 明 者 北 島 昌 夫 埼玉県朝霞市泉水三丁目11番46号 富士写真フィルム株式会社内
 ㉑発 明 者 瀬 志 本 修 埼玉県朝霞市泉水三丁目11番46号 富士写真フィルム株式会社内
 ㉒発 明 者 水 谷 重 光 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
 ㉓出 願 人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
 ㉔代 理 人 弁理士 柳 川 泰 男
 審 査 官 嶋 矢 督

1

2

㉕特許請求の範囲

1 支持体の上に、導電性層、導電性層に用いられた導電性金属の水不溶性塩の層、およびイオン選択層を順次積層してなるイオン選択電極において、少なくとも該導電性層を横断する深さの、少なくとも一つの溝が設けられ、該溝より前記導電性層の一部が他の部分から電気的に絶縁されるよう隔てられ、その溝は少なくとも該イオン選択層で被覆されていることを特徴とするイオン選択電極。

2 前記導電性層と導電性金属の水不溶性塩の層との間に電解質層が設けられている特許請求の範囲第1項に記載のイオン選択電極。

3 前記溝によつて前記導電性層が2つの部分に電気的に絶縁されるように隔てられ、該2つの部分により構成されるイオン選択電極の双方が、定電位を示す面積を有する特許請求の範囲第1項に記載のイオン選択電極。

4 支持体の上に、少なくとも導電性層、導電性層に用いられた導電性金属の水不溶性塩の層、およびイオン選択層を順次積層してイオン選択電極を製造する方法において、支持体上に導電性層を

積層した後、イオン選択層を積層するに先立つて、少なくとも該導電性層を横断する深さの、少なくとも一つの溝を設けることを特徴とする方法。

5 発明の詳細な説明

本発明は、イオン濃度又はイオン活量測定用電極に関する。特に本発明は、水性液、血液、血清などの体液中のイオン濃度をポテンシオメトリカルに測定するための、イオン選択電極及びその改良された製造法に関する。

本発明はさらにイオン活量測定器具に関する。

一般に生体液中の K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- あるいは CO_3^{2-} などの無機イオン濃度の測定は臨床医学的に重要であり、そのために湿式法のイオン選択電極を用いる方法が既に実施されている。

これらはいずれも針状の電極を生体液中に浸漬して測定する形式のものであり、電極の保守、洗浄、コンデিশニング、寿命、破損などの点で管理が厄介であり、電極ヘッドを毎回カップ中の被検試料液に十分に浸漬する必要があるため、数百 μl 以上の試料液量を必要とする。かかる不

便を排除するために、電極をフィルム状のドライタイプにして被検試料液をその上に点着する形式の電極フィルムが特開昭52-142584号及び米国特許第4053381号に開示されている。このイオン選択電極フィルムは、絶縁性フィルムの上に金属層、金属層の金属と同種の金属の水不溶性塩層、水不溶性塩と共通の陰イオンをもつ水溶性塩を溶解含有する親水性バインダーマトリックスから成る乾燥された電解質層とイオン選択層をこの順に積層したドライタイプのものである。この電極フィルム2個を一对にし、ブリッジで連絡し、電位差計につないだ後、試料液と標準液とをこの一对の電極フィルム上にそれぞれ点着し、電位差を測定する事によつて試料液中のイオンの濃度を知る事が出来る。

ドライタイプのイオン選択電極は、最上層のイオン選択膜の種類を変えることによつて、夫々特定イオンの測定が出来るもので、従つて、 K^+ 測定用、 Na^+ 測定用、 Cl^- 測定用、 HCO_3^- あるいは CO_3^{2-} 測定用、 Ca^{2+} 測定用の如く多くの種類がある。

イオン活量の測定に当つて、最も重要なことは、イオン選択電極を構成する導電性層が被検物質のイオン活量のみに対応する電位レスポンスを生じるべきであり、これ以外の電位レスポンスを生じてはならない点である。

望ましくない電位レスポンスを生じる典型的な例は、ショートによる不正電位の発生である。すなわち、上述の電極フィルムに、試料液体および参照液体をそれぞれ点着した場合、点着された液滴は、各電極フィルムのイオン選択層（又は保護層が設けられている場合には、保護層）の表面に広がる傾向がある。ひろがつた液は、電極フィルムの絶縁（エッジ）から流れ下り、この流下液は該電極の種々の構成層をショートしてしまう。そのため、ショートによる不正電位が発生し、あるいは、ショートにより電位がゼロになり、誤つた電位差計の読みを与える事となる。従つて、試料液体又は参照液体によるこのようなショートが起こらないようにすることは、電極フィルムにとつて必須のことであつた。

特開昭52-142584号公報には、電極フィルムのイオン選択層だけを露出し、その他の部分には水が浸透しない様に、プラスチック製のブラットフ

ォーム又は接着剤のストリップ等を設けて各層間のショートを防ぐ方法が提案されている。しかし、これらの方法においては、電極フィルム1個毎に加工を施す必要があるので、多くの人手を要し、その上、加工が困難であるため完全にアンチショートすることが難しいことがわかつた。また、米国特許第4053381号には、導電性金属を2個並べて一对とし、その上に、該導電性金属それぞれに対してではなく一对のものに共通に成層された、水不溶性塩、電解質層およびイオン選択層の三層からなる構成のイオン選択電極フィルムが記載されている。しかしながら、本米国特許に開示のイオン選択電極フィルムにおいては、そこに開示の方法によつて製造される限り必然的にエッジが生じており、また、電極として機能する各層のエッジがこのような露出した状態のフィルム状電極がイオン活量測定器具のフレームに固定された構造になっているので、検体液同志が接触してショートしたり、あるいは検体液そのものが電極フィルムの端縁を流れ下つて電極構成層をショートする不都合を防ぐため、点着された検体液が点着場所から望まない場所へと広がらないように、特殊のフレームを設けなければならない。

本発明者らは、公知技術におけるそのような欠点を解消するものとして、導電性層をイオン選択層で被覆することにより、特別のアンチショータリング手段をほどこす必要がないことを見出し、先にこのような発明について特許出願を行なつた。

このようなショート対策にもいやまして重要なのは、イオン選択電極を構成する導電性層が参照電極と導通してはならないという点である。そのためには、殊に電極を一对として用いる示差型電極においては電極間の間隔をできるだけ遠くすれば導通の機会はなく、絶縁の安全度は高くなるのであるが、そうするとイオン流が電位差を生じさせる界面を形成するまでの時間が長くなり、測定の迅速化が望めない。ところが一方イオン選択電極をよりコンパクト化しようとする要請がある。特に示差型電極として一对の電極フィルムを使用したい場合、あるいは、多項目を同時に検査したい場合には、コンパクト化のために各イオン選択電極を可能な限り近づけて配列することが望ましい。このような要請は、被検物質のイオン活

量にもとづく電位レスポンス以外の不正なレスポンスを禁忌すべきイオン選択電極にとっては、一のイオン選択電極の導電性層が他のイオン選択電極の導電性層と導通を生じる危険を増加させる以外の何ものでもない。従つて、従来技術においてこのような要請を実現することは不可能と考えられていた。

唯一の例外は、米国特許第4053381号に記載されている如き、単一の製品 (single element) として一たん必要な層すべてを支持体上に構成したのち、切りこみ (groove) をいれて金属層の電気的分解を図り、電極対として電位差測定に使用する態様である。ここでは切りこみをいれるだけで金属層が電気的に分離されるから、確かにイオン選択電極をコンパクトにまとめるためには有利である。しかしながら、イオン選択電極を構成する全層が設けられた後に切るという操作を伴うので、問題となる金属層を始め電極構成層が切りこみ部分において露出されたエッジをもつことになる。露出された金属層が流下する液滴によつてショートし不正電位を生じるおそれがあることは前記した通りである。それ故、同米国特許においては前記の如く複雑なアンチショータイング手段を講じることが必須とされている。同米国特許にはさらに、支持体及び金属層以外の電極構成層 (イオン選択層、電解質層及び金属の水不溶性塩層からなる三層) がそれぞれ連続の層として設けられ、金属層のみが相互に離間して電気的絶縁を達成している連続型単極 (continuous single electrode) が記載されているが、この単極も金属層のエッジが露出していることに変わりなく、別にアンチショータイングを行なわなければならない。

従つて、本発明の目的は前記公知技術の問題点を解消するイオン選択電極を提供することである。

本発明の目的は、また、より正確な電位応答を可能にするイオン選択電極を提供することであり、アンチショータイング対策を講じる必要のないイオン選択電極を提供することにある。

本発明の目的はさらに、極めて簡単な方法により、しかも低コストで新しいタイプのイオン選択電極を製造することができる方法を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は非常にコンパクトな規模に設計することができるイオン選択電極対アセンブリを提供することにある。

本発明のイオン選択電極は、支持体の上に、導電性層、導電性層に用いられた導電性金属の水不溶性塩の層、およびイオン選択層を順次積層してなるイオン選択電極において、少なくとも該導電性層を横断する深さの、少なくとも一つの溝が設けられ、該溝より前記導電性層の一部が他の部分から電気的に接続されるよう隔てられ、その溝は少なくとも該イオン選択層で被覆されていることを特徴とする。

なお、測定対象のイオンが塩素イオンで、導電性層が銀層で、かつ導電性層の上に塩化銀層が積層されているような場合では、後述の実施例 4 および 5 に例示があり、また雑誌「化学の領域」の第 35 巻 4 号 37~44 頁 (1981) の『新しい血液分析におけるドライケミストリー』との解説に見られるように、セルロースエステルやラテックスなどの絶縁性材料の保護膜を、イオン選択層の代りに設けることもできる。本発明においては、そのような保護膜も「イオン選択層」との表現に含めるものとする。

本発明において、「イオン選択電極」とは半電池もしくは単電極と呼ばれるものを意味する。

具体的には第 1 図に示すような構造のイオン選択電極であり、絶対型電極としてあるいは示差型電極の一を構成する電極として使用されるものである。

本発明は、例えば第 3 図イに示すように支持体やイオン選択層が共通であるためその外観が単電極であるかの如く観察される電極を含むが、この電極は一对のイオン選択電極としての理想的な機能を備えている新しいタイプの電極である。

本発明においては見かけ上単電極又は半電池でありながら、イオン選択電極として機能するこのような電極を、従来公知の単電極又は半電池と区別する便宜上「イオン選択電極対からなる単一型 (イオン選択) 電極」又は単に「単一型 (イオン選択) 電極」と呼ぶことがある。

本発明においては、溝を設けることによつて導電性層の絶縁が達成されている点に第一の特徴がある。この溝は、導電性層を電気的に絶縁する目的のために設けられるものであるから、その目的

が達成される限り、いかなる形状をとるかは問われない。しかしながら、後記の如く、最も一般的には野書き操作によつて設けられるのでは、通常は第一図に示すようなV型の形状(符号110)をとる。

導電性層は形成された溝によつて互いにへだてられるが、少なくともその一方は、液体試料がイオン選択電極の最外層に位置するイオン選択層と接触したときに定電位を示すに充分な面積をもっていなければならない。この面積は電氣的接続端子として機能すべく、導電性層の一部が露出した状態にあるときは、その接続端子部分が設けられる側に確保されるのが望ましい。

本発明における第二の特徴は、導電性層を支持体上に設けた後、イオン選択層を設ける前の段階で溝を形成し、続いて選択層イオンで被覆するという工程を採用することにより、従来のイオン選択電極と異なつて溝形成時の切りこみ操作に伴う筈の露出エッジが形成されないことにある。

以上の特徴を第1図を参照してさらに詳細に説明する。

第1図は、本発明のイオン選択電極のうち最も基本的な層構成をもつもの(ただし、水不溶性塩層の図示は省略してある)を示す。導電性層11は支持体19上の位置し、符号110で示される溝をもっている。溝110は導電性層11が支持体19上に設けられた後、かつ、その上に位置するイオン選択層14が設けられる前に鋭利なナイフ等で導電性層11の表面を野書き等の切りこみを生じる操作によつて形成される。この溝110はもつぱら導電性層11に絶縁部分を形成させるためであり、従つて、導電性層11が溝110によつてへだてられた状態をもたせば充分であるが、絶縁確保の安全度を高めるためには、支持体19の一部を侵す程度まで切りこみをいれることが好ましい。導電性層が極めて薄い膜厚であることを考慮すると、導電性層のみに溝を形成することは非常に厳密な操作上のコントロールを要することを意味し、むしろこのような溝形成は困難である。

溝の深さ、すなわち、切りこみの深さは、上記の如く導電性層が非常に薄い膜であること、絶縁をより完全にするために引きつづきイオン選択層の塗布を行なうことに鑑み、支持体の平面性を実

質的に損なわない程度に深くすることが望ましい。溝の深さは、具体的には支持体や金属層の膜厚、それらの材料などによつても異なるが、一つの目安として、導電性層の厚さの10倍以上であるが、数 μm 以上(約2~3 μm)であることが望ましい。溝の深さの上限は支持体が破壊されたり切断してしまうという状態が生じない程度までは許容することができる。従つて支持体が薄層であれば当然深くなつてもよいが、支持体表面が平面性を維持することが望ましいから、実際には溝の深さの上限は支持体の膜厚の1/2程度以下に設定するのが無難であろう。例えば、導電性層11の膜厚が5000Åであるとする、切りこみの深さは5~50 μm 程度とするのが最も好ましい。溝の巾、すなわち、切りこみ開口部の巾は、導電性層の絶縁が実現される限りどんなに狭くてもよいが、その後の測定操作中に想定されうる導通を考慮すると、少なくとも1 μm 以上、好ましくは10 μm ~1mmであることが望ましい。

溝を設ける位置は目的とするイオン選択電極の形態(例えば、単電極であるか、示差型電極であるか等)により、あるいは絶縁機能の他に後述する如き他の効果を付加するかどうか等によつて決まるが、少なくともへだてられた導電性層の一方に相当する側のイオン選択電極が液体試料と相接して定電位を生じる表面積をもつような位置でなければならない。そして、そのような表面積が確保されている側に接続端子として機能する導電性層の露出部分(符号52で示されている)が設けられる。もつとも、針状プローブ等で穿さくする手段により導電性層との電氣的接触を図ることができるならば、もちろん導電性層を一部露出する必要はなく、溝を設ける位置は任意である。

導電性層11が溝110によつて離間された後、その上に水不溶性塩層(図示なし)を介してイオン選択層14が塗布形成される。イオン選択層14は、符号52で示す接続端子部分以外の導電性層11を被覆することになるが、同時に溝110もイオン選択層14で覆われる。こうして、溝110により物理的に離間されて絶縁を達成している導電性層11はさらに電気絶縁性のイオン選択層14によつて絶縁の程度をより高めているのである。また、イオン選択電極として機能する部分で最もショートを引き起こしやすい場所であるブリ

ツジが架けられる場所では、溝110とこれを被覆しているイオン選択層14により導電性層11が無エッジ化されており、第一図に對面して右側端部へ万一液体試料が広がり、導電性層11へ向つて流下するとしても、定電位を生じるように機能するイオン選択電極部分とは溝110によつて絶縁されているので、本発明のイオン選択電極にあつてはショートを生じる余地がない。

イオン選択層は、切り込みの断面及び支持体中に形成された切り込みの底面など實質的に全ての露出方面を覆うように形成することが望ましい。イオン選択層はそれ自身電氣的に絶縁性であるので實質上全ての面を覆うことにより、切り込みによつて隔てられている二つの金属層間の絶縁は更に確実なものとなる。しかし、切り口の全表面を完全に覆う必要はなく、電位測定上問題のない程度の絶縁が実現できるように覆われていればよい場合のあることは勿論である。

第1図に示すイオン選択電極(単電極)は、第2図に示すように切り込みを符号110A及び110Bで示す2箇所左右対称となるように設け、同様にイオン選択層14で被覆した後、X-X線で切断して作ることもできる。このような方法によれば、単に二つの切り込みを設けるだけで、同時に2個の単電極を得ることができる。無駄を省いて工程を単純化できるのみならず、さらに驚くべきは電気化学的に等質の単電極を得ることができる点である。イオン活量の測定においては、一対の電極を用いて電位差を読み取る測定方法がより實際的であり、広く行なわれているが、その場合、両電極が相互に全く同一の電気化学的特性をもつのが理想的である。しかしながら、電極は長尺物を裁断して使用する場合を含め、通常それぞれ個別に製造された後、二個組としてプラスチックフレーム等に組み込まれ、現実の使用に供される。このように各別に製造された二個の電極同士が全く同一の物性をもつということは、實際問題としては不可能に近い。

ところが、上記の方法によれば、極めて簡単に等質の電極を同時に得ることができるのである。

第3図には、このような方法を更に進めて共通支持体19上に溝110で導電性金属層11、111が左右対称にへだてられて絶縁を実現し、更に該金属の水不溶性塩の層12、121並びにイ

オン選択層14で被覆された状態の単一型イオン選択電極を示す。このイオン選択電極は外觀上1個の単電極に見えるが、溝110によつて更には、電気抵抗の高い水不溶性金属塩層12、121及びイオン選択層14の被覆によつて、導電性層11、111は完全な絶縁を達成しているので一対の示差型電極を構成している。この単一型電極においては、共通支持体の上に各構成層が同一の条件、同一の操作で設けられるものであり、単に切り込みを入れて溝110を形成することによつてのみ二個のイオン選択電極としての機能がもたらされているから、その電気化学的等価性は完璧である。

第3図に示す電極は、共通支持体19の上に、まず導電性金属(銀)層11、111を蒸着、メッキ等の手段により設け、続いて金属層11、111の表面に切り込みを入れて、溝110を形成した後、酸化・ハロゲン化処理を行なつてハロゲン化銀層12、121を形成し、その全体及び溝110をイオン選択層14で被覆したものである。導電性金属(銀)層11、111の両端は電気接続端子として一部露出しているが、これは酸化・ハロゲン化処理の際に常法に従いマスクを行なうことによつて実現できる。

本発明においては、上記の如く溝による物理的離間ならびにこれを被覆するイオン選択層によつて絶縁の完全を期すものであるが、第3図に示す態様に従つて酸化・ハロゲン化処理を行なつたとき、意外にも、先に形成された溝110の開口部断面(第3図口において符号Wで示す部分)がさらに拡大されることが確認された。同時に溝110が形成された際、その切り口に残された金属くずが酸化・ハロゲン化処理の過程で取り除かれてしまうことも確認された。これは、酸化・ハロゲン化が表面から開始され、次第に内部へ進行していくことによる。又第3図口に拡大して示すように、ハロゲン化銀層12、121は溝110の切り口に相当する導電性金属(銀)層11、111のエッジを覆うように形成される。

さらにその上にイオン選択層14が塗設されるから、電気絶縁が完全となるばかりでなく、このような構成が同時にショート対策にもなっている。

導電性層間の絶縁は、単一の溝による離間で十

分であるが、より完全を期すならば、二以上の複数の溝によつてもよい。また、最も導通の危険の高い導電性層間の外、イオン流の方向と反対側（すなわち外向き）に拡がって他端より流下する液がショートを生じるおそれもあるから考えられるので、さらに、当該他端に一又は複数の溝を形成することもできる。その代表的な例を第4図に示す。

第5図及び第6図は、第4図に示す複数の溝を形成した単一型イオン選択電極をそれぞれ矢印X及びYの方向から見た断面である。これらの図面からわかるように、本発明のイオン選択電極においては、互いに離間されている導電性層11は、電極として機能するとの端部にも露出部分をもっていない。従つて、本発明による単一型イオン選択電極は外観上単電極でありながら示差型電極としての機能をそなえ、かつ、ショートが生じるどのような機会も排除しているものである。このような構成をもつ本発明のイオン選択電極は、公知技術におけるようなアンチショータイング手段を全く必要としない。

第7図は、複数の溝を形成した示差測定用の単一型電極を示す斜視図（第8図は、その平面図）であるが、溝110をさらにイオン流の方向と反対側に接続端子部52をも離間するように設けた単一型電極の斜視図を示すものである。この単一型電極は、全ての辺縁部が溝110で包囲されており、どの端部（辺縁部）も露出することがない。しかも接続端子部52は互いに最も遠く位置しており、ショートのおそれに対しては万全の対策となつている。

以上第1図から第8図においては、本発明において最も基本的な層構成のイオン選択電極について、ショートを生ずるおそれのない電気化学的に等価なイオン選択電極を得るのに必要な溝の種々の態様をその設定位置、個数に焦点をあてて説明してきたが、本発明のイオン選択電極の代表的な層構成の例を以下に示す。

- (1) 支持体、導電性金属層（導電性金属酸化物層であつてもよい。以下同じ。）、導電性層に用いられた導電性金属の水不溶性塩の層及びイオン選択層をこの順に設けてなるイオン選択電極。
- (2) (1)の構成に加えて、上記水不溶性塩の層とイオン選択層との間にさらに電解質層を設けてな

るイオン選択電極。

本発明によるイオン選択電極を構成する物質としては、この分野において公知の電極に使用されているものと同じ物質を使用することができる。

- まず、本発明のイオン選択電極の導電性金属としては前記の特許明細書等に開示されている公知の電極に用いられている導電性金属を用いることができる。好ましい導電性金属の例としては、銀、白金、パラジウム、金、ニッケル、銅、アルミニウム、インジウムがある。導電性金属酸化物としては、Per Kofstad 著「Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides」(New York, Wiley-Interscience, /1972年発行)等に記載の導電性金属酸化物があり、具体例としては、酸化錫(SnO_2)、酸化インジウム(In_2O_3)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化イリジウム(IrO_2)、酸化カドミウム(CdO)、酸化タリウム(Tl_2O_3)、酸化鉄(Fe_2O_3)、酸化鉛(PbO_2 ; PbO)、酸化バナジウム(V_2O_5 ; VO)、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、酸化ベリリウム(BeO)、酸化マンガン(MnO_2)、酸化モリブデン(MoO_3)、酸化錫と酸化アンチモンの混合物、酸化錫と酸化インジウムの混合物がある。好ましい導電性金属酸化物としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化錫と酸化アンチモンの混合物、酸化錫と酸化インジウムの混合物がある。

薄層の形成には従来公知の方法を適用する事が出来る。即ち例えば、銀を蒸着する方法、無電解メッキによる方法、写真材料に使用されている様なハロゲン化銀-水性保護コロイド乳化物層を設けて、全面または面像状露光一現象を行ない、例えば、ゼラチンを含む金属銀層を形成する方法、導電性金属粉末または導電性金属酸化物粉末をバインダーとともに分散させて支持体の上に塗布等の公知の方法により層状に講け、溶媒を除去して乾燥させるか、バインダーを重合または重縮合させて固化させ、導電性金属層または導電性金属酸化物層を設ける方法がある。

バインダーを用いる場合には、後に設けるイオン選択層のバインダーと同じバインダーまたは類似の疎水性バインダーが好ましい。

バインダーおよび溶媒は公知のもの、例えば、前記の乾燥電極に用いられているバインダーのほ

か、塗料用のバインダーや接着剤のなかから適宜に選択して用いることができる。バインダーの例としてはゼラチン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、アルコール可溶性ポリアミド、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、ポリビニルピロリドン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリスチレン等がある。

これら導電性層は、支持体上に積層されるものであるが、大規模に生産するためには、特願昭56-108979号明細書（特開昭58-10645号公報）に記載するような方法で、支持体上にストライプ状、もしくは、目的、用途に応じたパターン状に形成すると好都合である。

導電性層を、箔、フィルム、支持体上の薄層として使用する時は、一般に約50nmから約50μm範囲の厚さであることが望ましい。

本発明のイオン選択電極に用いられる支持体は、電極の他の部分を支持することができ、電気絶縁性で電氣的に不活性な性質をもつ材料から構成できるものであれば、その材料には特別の制限はなく、広く公知の材料から選択して用いることができる。好ましいのは、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン等の膜形成性ポリマーから構成したものである。支持体は、一般に約0.05ないし0.5mmの厚さに形成するのが望ましい。

導電性金属の上に設けられる水不溶性塩の層も従来公知の方法で設ける事が出来る。例えば、塩を真空蒸着する方法、金属層を $K_2Cr_2O_7-HX$ 溶液あるいは $K_3[Fe(CN)_6]-NaOH-KX$ 溶液（X：ハロゲン、例、塩素、臭素、沃素）で処理して金属をハロゲン化物に変える方法、不溶性塩-水性保護コロイド乳化物を塗布する方法等がある。このうち、金属を $K_2Cr_2O_7-HX$ 溶液で処理したものが安定性の点で最もすぐれている。

金属層を酸化・ハロゲン化処理によってハロゲン化金属に変換すると、前記の如く、切り込みによって形成した溝が平均して約2倍の開口幅に拡大される。また、切り込みの際に万一生じることがある切りくずは、処理の過程で除かれてしまい、平滑な処理面を得ることができる。これは、酸化・ハロゲン化が層の表面から内部へ向って進行すること、処理が進むに従って形成されるハロ

ゲン化金属層に切りくずが順次とりこまれて連続した層の一部になってしまうこと、等によるものと思われる。

水不溶性金属塩層の厚さは一般に50nm～10μm、好ましくは50nm～1μmである。

導電性金属層が銀層である場合、銀層の一部を電気接続端子として機能させるために、表面近傍をハロゲン化金属に変換させない方法として、公知のレジストを塗布してマスクする方法、10「Research Disclosure」誌#19445(1980年6月号)に開示されているアルカリで除去できるレジストを塗布してマスクする方法、特開昭56-33537号公報に開示されているニッケルまたはクロムの厚さ5nmないし20nmの蒸着薄膜を設けてマスクする方法、パラジウムの厚さ1.5nmないし15nmの蒸着薄膜またはインジウムの3nmないし20nmの蒸着薄膜を設けてマスクする方法、被膜剝離性を有する、例えば、フロンマスク（古藤産業製）等を用いてマスクする方法等を適用することが出来る。

水不溶性塩の層の上に必要に応じて設けられる電解質層も従来公知の方法で設けることが出来る。電解質層の形成については、特開昭52-142584号公報、米国特許第4214968号および特願昭55-92379号明細書（特開昭57-17852号公報）に記載の技術を用いることが出来る。

イオン選択層は、特定のイオンを選択することができ、好ましくは、参照液又は被検液と接触する以前の乾燥状態において電気絶縁性であればよい。「特定のイオンを選択することができる」とは、特定のイオンのみを選択的に透過または感応する場合のみならず、特定のイオンが測定に十分な時間差をもって他の測定対象外の物質から選択され得る場合も含む。又、イオン選択層に用いる物質によつては、イオン交換を通じて液中のイオン活性変化に対応するポテンシオメトリカルなレスポンスを測定し、結果的に特定イオンを選択したと同等の機能を発現する場合も、本発明では「特定のイオンを選択することができる」という。40本発明のイオン選択電極は検体液および必要に応じて用いられる参照液体がともに水性液体であるので、イオン選択層は水不溶性でなければならない。イオン選択層は水不溶性であれば親水性でも疎水性でもよいが、好ましくは疎水性である。

イオン選択層として最も典型的なものは、イオンキャリアー、イオンキャリアー溶媒および疎水性有機バインダー（または、疎水性有機バインダーからなるマトリクス）からなるものである。イオンキャリアーとしてはバリノマイシン、環式ポリエーテル、テトララクトン、マクロリドアクチン、エンニナチン群、モネンシン類、グラミシジン類、ノナクチン群、テトラフェニルボレート、環式ポリペプチド等がある。

イオンキャリアー溶媒としてはプロモフェニルフェニルエーテル、3-メトキシフェニルフェニルエーテル、4-メトキシフェニルフェニルエーテル、ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジオクチルフェニルホスフェート、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、オクチルジフェニルホスフェート、トリトリルホスフェート、ジブチルセバケート等がある。

疎水性有機バインダーとしては薄膜を形成し得る疎水性の天然又は合成高分子、例えば、セルロースエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニルデン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカルボネート、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー等がある。

イオンキャリアー、イオンキャリアー溶媒、疎水性有機バインダー、およびそれらからなるイオン選択層は、特開昭52-142584号公報、米国特許第4053381号、同第4171246号、同第4214968号各明細書および「Research Disclosure」誌報文No. 16113(1977年9月号)に記載の物質および技術を用いることができる。

イオン選択層の材料として、イオン交換樹脂を使用することもできる。イオン交換樹脂を用いる場合には、イオン交換により、イオン含有溶液中のイオン活性変化により生じた電位差応答を測定することになる。

イオン交換樹脂は、カチオン性、アニオン性のいずれであつてもよい。本発明に使用しうる適当なイオン交換樹脂及びこれらを用いるイオン選択層の形成は、特開昭48-82897号公報（特公昭52-47717号公報）に詳述されている。

なお、イオン選択層については、測定するイオンが、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 又は CO_3^{2-} の場合には必須なものであるが、測定するイオンが

Cl^- であり、電極が金属層として銀からなり、水不溶性金属塩層として塩化銀からなる構成をとる場合には、セルロースエステル（例えば、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、加水分解されたセルロースアセテートブチレート等やそれらの混合エステル）などの特開昭55-89741号公報に記載の物質；特開昭53-72622号公報や同54-1384号公報に記載のラテックス等の絶縁材料から形成される被検イオン透過性の保護層を、イオン選択層の代りに付設して、目的の導電性層の絶縁を実現してもよい。本発明においては、前述のように、そのような保護膜も「イオン選択層」との表現に含めるものとする。

導電性金属または金属酸化物の上に水不溶性塩層を介して設けるイオン選択層は、従来公知の方法で設けることができる。例えば、イオンキャリアーを溶媒に溶解させたものをバインダー溶液中に塗布、乾燥させる。イオンキャリアー濃度は、一般に $0.05 g \sim 10 g / ml$ 、イオン選択層の厚さは、約 $3 \mu m \sim 125 \mu m$ 、好ましくは $5 \mu m \sim 50 \mu m$ である。

本発明のイオン選択電極を用いるイオン活量の測定は、電位差測定に要求される液-液間のイオン移動を生じさせ、かつ、促進させるためのブリッジを、溝によつてへだてられた二個の電極間に橋渡しして設け、各電極（具体的には、イオン選択層あるいは保護層）上に被検液及び参照液を同時に滴下してイオン活量に応じた電位変化を電位差計で読み取ることにより行なわれる。

上記、ブリッジの素材としても公知の材料を適用することができ、例えば、ポーラスペーパー（濾紙・吸取紙）、バインダー、メンブランフィルター、コットン材料（綿布）、増粘剤とポリカーボネート又はポリアミドとの混合物の如き多孔性物質で形成される。ブリッジの好ましい例及びその設け方は、特開昭52-142584号公報（米国特許第4053381、4214968及び4171246に対応）、同55-59326号公報、同55-71942号公報、同55-20499号公報（米国特許第4148936に対応）、実開昭55-64759号公報などに記載されている。

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

厚さ $100\mu m$ のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムに厚さ約 $800nm$ の銀を蒸着し、幅 $32mm$ 、長さ $10cm$ に切り、長さ方向に中心線に沿ってカッター (NTカッター A-300型、日本転写紙㈱) でフィルムを切り離すことなくフィルム表面のほぼ中央に1本の切り傷 (スクラッチ) を入れた。テスターによる電気絶縁試験は完全な絶縁を示した。次いで、この銀蒸着PETフィルムの長さ方向の両端に幅 $5mm$ で液状マスク剤を塗布乾燥し、塩酸 (36%) $5g$ 、重クロム酸カリウム $7g$ 及び水 1ℓ からなる水溶液で $35^{\circ}C$ にて60秒間処理 (酸化・クロム化处理) して銀層の表面およびその近傍を塩化銀に変化させたのち、水洗乾燥した。

顕微鏡による観察では、酸化・クロル化处理の後に切り口の広がりが見られ、電気絶縁性がより向上することが判明した。

次いで、上記の塩化銀層の上に常法によりイオン選択層を形成したのち、該フィルムを、切り離して多数の短冊型イオン選択電極対を得た。

実施例 2

実施例1に示す銀面のスクラッチ形成は、以下に示すようにPETフィルムを一定の速度で搬送することにより、連続的に行なうことができた。実施例1と同様な銀蒸着PETフィルム (幅 $32mm$ x 長さ $2m$) を $6m$ /分の速さで銀蒸着フィルムの長手方向に送りながら、カッターナイフをあてて銀蒸着PETフィルムの長手方向に電氣的絶縁が得られるまでの深さの切傷を設けた。切り口の深さはおおよそ $1\sim 50\mu m$ の範囲であつた。

実施例1と同様の酸化・クロル化处理によりスクラッチされたフィルム状の $Ag/AgCl$ 電極が得られ、テスターによる電気絶縁試験は、完全な絶縁が達成されることを示した。

次いで、上記の電極層の上に常法によりイオン選択層を形成したのち、該フィルムを、切り離して多数の短冊型イオン選択電極を得た。

実施例 3

酸化・クロル化处理した後、塩化銀層の上からカッターナイフをあてて切りこんだほかは、実施例2と同様にしてスクラッチされたフィルム状 $Ag/AgCl$ 電極を得た。酸化・クロル化处理後切りこみ処理 (スクラッチング) した場合にも実施例2と同様に電氣的絶縁の完全な電極が得られ

た。

次いで、上記の電極層の上に常法によりイオン選択層を形成したのち、該フィルムを、切り離して多数の短冊型イオン選択電極対を得た。

なお、実施例1~3では切りこみ (スクラッチ) の本数は1本であるが、その数は必要により2~3本に増やすことができ、スクラッチの数を増やした場合には、電気絶縁性が完璧であることが判明した。

10 実施例 4

実施例2で得られた $Ag/AgCl$ 電極の $AgCl$ 層および切りこみ部分の実質上全面にわたって $10wt\%$ 酢酸セルロース (アセチル化度 39.4% 、Eastman Chemicals 社製) 及びポリエチレングリコール (平均分子量 400) 5 重量%を含むアセトン溶液を塗布し、乾燥膜厚 $3\mu m$ の保護膜を設けた。切りこみ部分の近傍を拡大観察したところ、第3図に示す断面図の形状であることが判明した。

20 得られた長尺電極を約 $6mm$ 間隔に切断し、切り離して多数の短冊型イオン選択電極対を得た。

次いで、上記イオン選択電極対と、ペーパーリッジ (特開昭58-14050号公報記載のもの) を用いてオリマンマイクロプロセサーイオナライザーモデル901により電位の測定を行なつた。結果は第1表のようであつた。ここで標準液としてはVERSATOL (商品名General Diagnostic社製、以下同じ。) を用い、電位は11回測定した場合の平均値である。

第 1 表				n=11回
	$77meq/\ell$	$102meq/\ell$	$120meq/\ell$	
Cl^{-} イオン濃度				
電位(mV)	5.7	-0.26	-4.1	
σ	0.30	0.26	0.1	

σ : 標準偏差 (以下同じ)

第1表に示すように、 Cl^{-} 濃度の対数と電位との間に再現性よく良好な直線関係が得られた。

実施例 5

特開昭56-92887号公報に記載のラテックス (スチレン-ブチルアクリレート-アクリル酸-ヒドロキシメチルアクリルアミド: $50-42-2-6wt\%$) を用いる以外は実施例4と同様にして乾燥膜厚で $5\mu m$ の保護膜を形成した。

得られイオン選択電極対を実施例4と同様の方

19

法で評価したところ、第2表に示す結果が得られた。

第 2 表			
Cl ⁻ イオン濃度	77meq/ℓ	102meq/ℓ	120meq/ℓ
電位(mV)	6.0	-0.3	-3.9
σ	0.60	0.5	0.3

第2表から明らかなように、Cl⁻濃度の対数と電位との間には再現性よく良好な直線関係が得られた。

実施例 6

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体

"VYNS" (重合比=90:10商品名、ユニオンカーバイド社製、以下同じ。) 0.9g

ジオクチルフタレート 2.4g

バリノマイシン 0.044g

メチルエチルケトン (MEK) 5g

からなる溶液を、AgCl上に乾燥膜厚で30μmに塗布し、カリウム選択膜とした以外は実施例2と同様にしてイオン選択電極対を作った。実施例4と同様にしてペーパーブリッジ、あるいはカタン糸を用い方差法によりイオン選択電極の性能を評価した結果、第3表のようであった。標準液としては、VERSATOLを用いた。

第 3 表			
	VERSATOLA A	VERSATOL	VERSATOL AA (+6mmol KCl)
K ⁺ 濃度 (meq/ℓ)	3.1	4.6	9.1
電位 (mV)	-11.2	-0.1	15.2

K⁺濃度の対数と電位との間には直線関係が得られ、電位スロープは58.1mVであった。

実施例 7

VYNS 0.9g

ジオクチルフタレート 2.4g

MEK 5g

メチルモネンシン 0.22g

からなる溶液を塗布し、乾燥膜厚で25μmのナトリウムイオン選択膜を形成した以外は、実施例2と同様にしてイオン選択電極対を得た。

Na⁺イオン濃度140meq/ℓを標準液として用いる示差測定法では56mVの電位スロープが得られた。

20

実施例 8

ポリ塩化ビニル 10g

4-オクチルトリフルオロアセトフェノン 5g

ジドデシルフタレート 10g

5 トリオクチルプロピルアンモニウムクロリド 0.4g

からなる溶液を塗布しCO₃²⁻用のイオン選択膜を形成した以外は実施例2と同様にしてイオン選択電極対を作成した。実施例7と同様の方法で評価した結果、CO₃²⁻濃度の対数と電位との間には直線関係が得られ、その電位スロープは27mVであった。

実施例 9

VYNS 0.9g

15 トリオクチルアンモニウムクロライド 1.35g

ジドデシルフタレート 0.03g

MEK 5g

からなる溶液を塗布し、乾燥膜厚で28μmのクロルイオン選択膜を形成した以外は実施例2と同様にしてイオン選択電極対を得た。ブリッジとしてカタン糸を用いてVERSATOL(103meq/ℓ)を標準液とし、Cl⁻イオン濃度が77meq/ℓ、120meq/ℓの溶液を測定したところ、第4表に示す結果が得られた。

第 4 表			
標準液			
	77meq/ℓ	103meq/ℓ	120meq/ℓ
電位(mV)	7.0	-0.1	-4.1

第4表から明らかなように、Cl⁻濃度の対数と電位との間には、良好な直線関係が得られた。

実施例 10

厚さ800nmの銀が蒸着された厚さ180μmのPETフィルムを32mm×200cmにきり、実施例1と同様に液状マスク剤を使用して、その端部を残し、実施例1の方法により酸化・クロル化した。次いで、5%ポリビニルアルコール-0.2MKClを塗布し、乾燥膜厚で5μmの電解質層を設けた。その後、実施例1の方法により、スクラッチし電気絶縁を完全にした。さらにこの上に、実施例6に記載の組成をもつカリウムイオン選択膜を設けることにより、スクラッチ型電極対を調製した。

実施例6と同様にして、上記電極対の性能を評価したところ、実施例6と同等の結果が得られた。

上記カリウムイオン選択層の代りに、実施例 7、8 及び 9 に示す組成をもつナトリウムイオン選択層、 CO_3^{2-} 用イオン選択層及びクロルイオン選択層をそれぞれ設ける以外は、上記と同様の操作をくり返し、 Na^+ 、 CO_3^{2-} 及び Cl^- 測定用のスクラッチ型電極対を調製した。各電極対について実施例 6 と同じ方法でこれらの性能を評価したところ、同等の結果が得られた。

実施例 11

前記実施例 1～10 においては、同時に一对の電極系が得られるが、単電極は以下に示すように作成することができた。実施例 2 のスクラッチングの際、第 2 図に示すように 2 本のスクラッチ 110 A 及び 110 B を入れた。このスクラッチングの後に、イオン選択層 14 (あるいは保護膜) を形成し、接続端子 52 A 及び 52 B を除く全表面を被覆する。次いで、スクラッチ 110 A 及び 110 B 間を X-X に沿って切り離すことにより、二個の単電極が得られる。

こうして得られた単電極の一方に Cl^- 用の電極を対極とし (標準電極となる)、他方の単電極に実施例 6、7 及び 8 に記載の組成をもつ K^+ 、 Na^+ 及び CO_3^{2-} 用イオン選択電極層をそれぞれ塗設

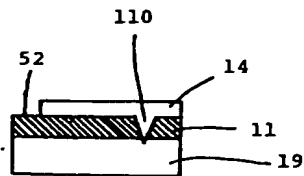
してなる K^+ 、 Na^+ 及び CO_3^{2-} 用イオン選択電極をそれぞれ上記標準電極と組合せることにより、直接法用イオン選択電極器具を調製することができた。

5 図面の簡単な説明

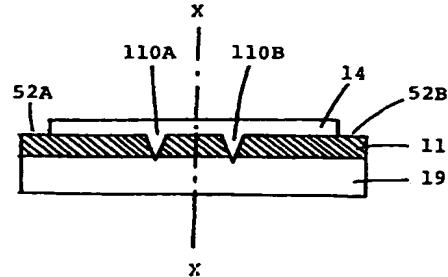
第 1 図は、本発明のイオン選択電極の基本的な構造を示す断面図、第 2 図は、X-X で切断して第 1 図に示すイオン選択電極を同時に二個作る場合を現す概念断面図である。第 3 図は、示差型として使用する本発明の単一型イオン選択電極の好ましい一態様を示す斜視図であり、同口は、溝部分の拡大図である。第 4 図は、同じく示差型として使用する本発明の単一型イオン選択電極の更に好ましい一態様を示す斜視図であり、第 5 図及び第 6 図は第 4 図に示す単一型イオン選択電極をそれぞれ矢印 X 及び Y の方向からみた断面図である。第 7 図はイオン選択電極対からなる本発明の単一型電極の他の好ましい態様を示す斜視図であり、第 8 図は、その平面図である。

110：溝、121：ハロゲン化銀層、111：導電性層、14：イオン選択層、111：銀層、19：支持体、12：水不溶性金属塩層、52：接続端子。

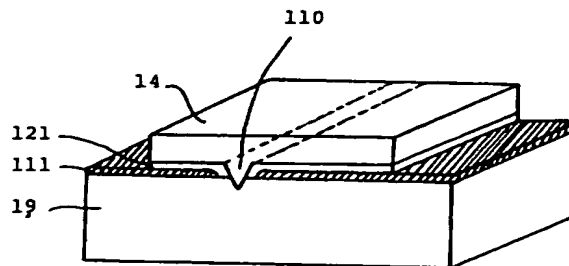
第 1 図



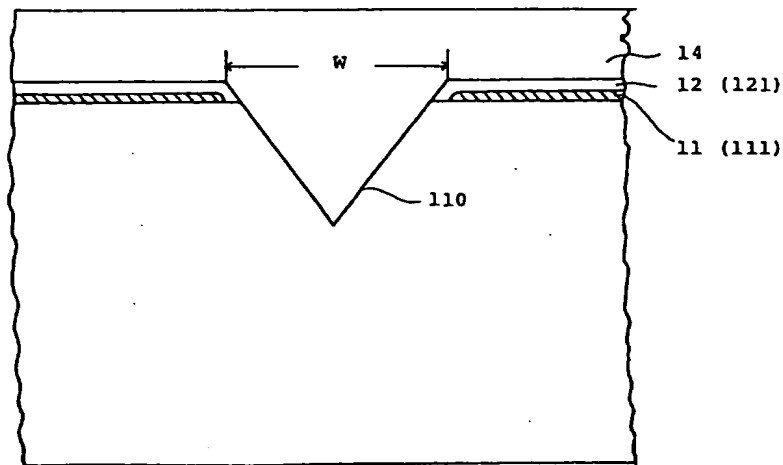
第 2 図



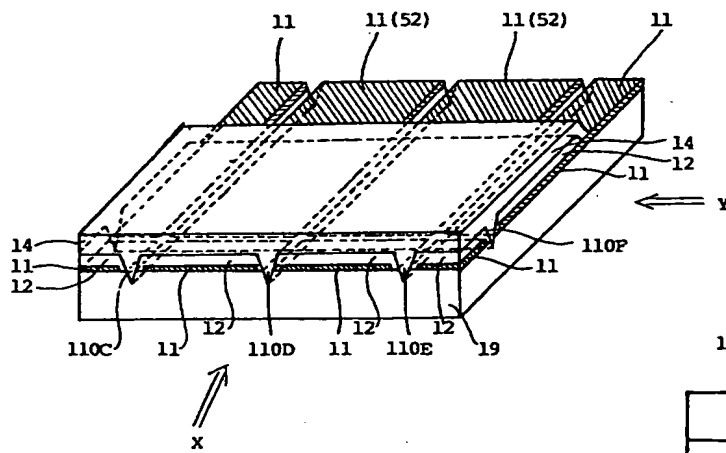
第 3 図 (A)



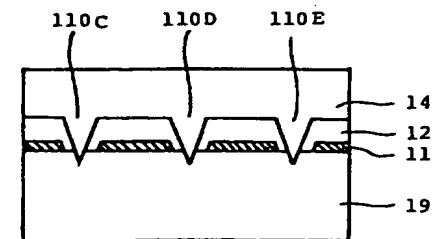
第3図 (ロ)



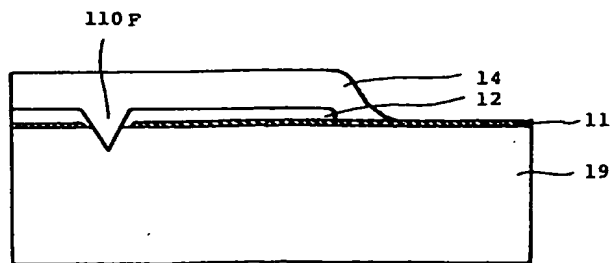
第4図



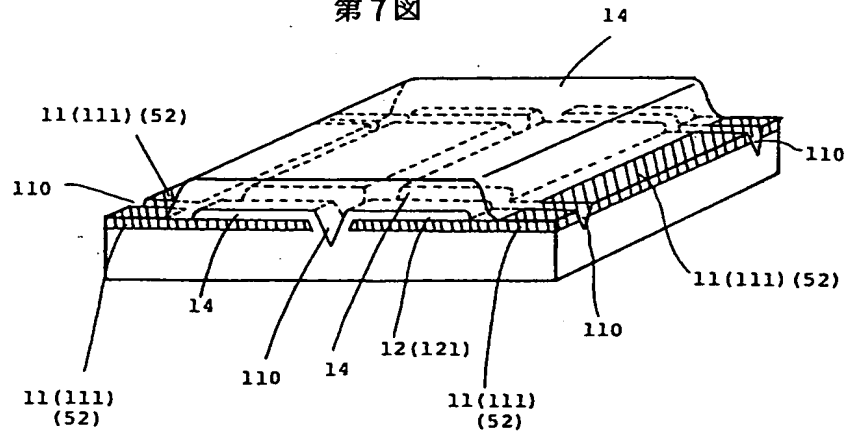
第5図



第6図



第 7 図



第 8 図

